

DOCKET NO.: 262632US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Fumio YAMAKAWA et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/07611

INTERNATIONAL FILING DATE: June 16, 2003

FOR: CATALYST FOR PETROLEUM RESIN HYDROGENATION AND PROCESS FOR
PRODUCING HYDROGENATED PETROLEUM RESIN**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

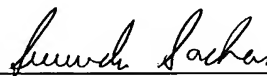
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan**APPLICATION NO**
2002-176585**DAY/MONTH/YEAR**
18 June 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/07611. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/516931 PCT/JP03/07611

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 6月18日
Date of Application:

出願番号 特願 2002-176585
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 7 6 5 8 5]

出 願 人 出光石油化学株式会社
Applicant(s): スードケミー触媒株式会社

REC'D 01 AUG 2003

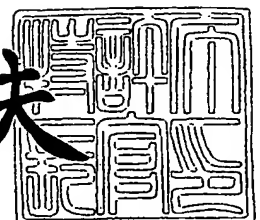
WIEB **EST**

**PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)**

2003年 7月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-305671

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP16001

【提出日】 平成14年 6月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F232/00

【発明の名称】 石油樹脂の水素化触媒及び水素化石油樹脂の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

 【氏名】 山川 文雄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号

 【氏名】 北村 忠邦

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 ズードケミー触媒株式会社
社技術研究所内

 【氏名】 陳田 常信

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 591110241

 【氏名又は名称】 ズードケミー触媒株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 石油樹脂の水素化触媒及び水素化石油樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パラジウム及び白金担持アルミナ触媒であって、パラジウム／白金の比率が 2.5 ～ 3.5（質量比）である硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒。

【請求項 2】 パラジウムを 0.3 ～ 3.0 質量%及び白金を 0.1 ～ 1.0 質量%含有する請求項 1 に記載の硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒。

【請求項 3】 石油樹脂がシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物の重合物である請求項 1 又は請求項 2 に記載の硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒。

【請求項 4】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の触媒の存在下に、水素と硫黄分を含む石油樹脂とを接触させる水素化石油樹脂の製造方法。

【請求項 5】 石油樹脂がシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物の重合物である請求項 4 に記載の水素化石油樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄分を含む石油樹脂の水素化用触媒及び該触媒を用いる水素化石油樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

水素化石油樹脂の製造に用いるシクロペンタジエン系化合物やビニル芳香族系化合物は、ナフサの熱分解等からのスベント留分を用いることが多く、通常硫黄分が硫黄として 10 ～ 500 質量 ppm 含有されている。

この硫黄分の一部は重合性を有しているため、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物の重合時に生成石油樹脂に取り込まれ、その後の水素化工程において、一般的に使用されるパラジウム、白金及びニッケル等の水素化触媒の触媒毒となり、著しい触媒の活性低下を引き起こす。

ニッケル、ニッケル－タングステン及びニッケル－モリブデン等のニッケル系触媒を使用した場合、石油樹脂中の硫黄分または水素化脱硫されて生成した硫化水素によってニッケル金属がニッケル硫化物となり、水素化活性が低下する。

また、パラジウム、白金、ルテニウム及びロジウム等の貴金属系触媒を使用した場合、石油樹脂中の硫黄分または水素化脱硫されて生成した硫化水素が触媒金属表面上に吸着され、水素化活性が著しく低下する。このため、一般的にこれら貴金属系触媒は耐硫黄性に乏しいと言われている。

耐硫黄性を高めた水素化触媒として、特公昭62-61201号公報には、白金及び／又はロジウムと、パラジウム、ルテニウム及びレニウムから選ばれた金属を担持した触媒が開示されているが、各金属担持量及び金属比についての詳細な記載がない。

また、特公昭62-61201号公報に開示されている触媒（実施例5）は、0.25質量%Pd-1.75質量%Pt／アルミナ触媒であり、本発明の触媒とは組成が大きく異なっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、硫黄分を含む石油樹脂の水素化活性が高く且つ触媒寿命が長い触媒を開発することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、パラジウム及び白金を担持した触媒であって、パラジウム及び白金の比率及び担持量が特定の触媒が、硫黄分を含む石油樹脂の水素化活性が高く且つ触媒寿命が長い触媒であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、①パラジウム及び白金担持アルミナ触媒であって、パラジウム／白金の比率が2.5～3.5（質量比）である硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒、②パラジウムを0.3～3.0質量%及び白金を0.1～1.0質量%含有する上記①に記載の硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒、③石油樹脂が

口ペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物の重合物である上記①又は②に記載の硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒、④上記①又は②に記載の触媒の存在下に、水素と硫黄分を含む石油樹脂とを接触させる水素化石油樹脂の製造方法及び⑤石油樹脂がシクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族化合物の重合物である上記④に記載の水素化石油樹脂の製造方法に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明のパラジウム－白金バイメタル触媒において、パラジウム／白金の担持質量比は2.5～3.5であり、好ましくは2.6～3.4である。

パラジウム／白金の担持質量比が、2.5未満でも、3.5を超えても触媒活性向上効果がない。

また、パラジウム－白金バイメタル触媒中のパラジウムの担持量は0.3～3.0質量%、好ましくは0.3～1.5質量%である。

白金の担持量は0.1～1.0質量%、好ましくは0.1～0.5質量%である。

パラジウム及び白金の担持量が、各々0.3質量%未満及び0.1質量%未満であると十分な触媒活性が得られず、各々3.0質量%を超える及び1.0質量%を超えると多量の貴金属を用いることになるためコスト的に現実的でない。

従って、パラジウム及び白金が上記の範囲にあると、水素化触媒の活性低下が抑制され、安価で且つ品質に優れた水素化石油樹脂を安定して製造することができる。

担体としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、アルミナボリア及びゼオライト類等が挙げられるが、特にアルミナが好ましい。

【0006】

触媒は、その成分前駆体としての化合物類を含有する水溶液（担持液）を準備し、担体を担持液に浸す「浸漬法」、担体に担持液をスプレーする「スプレー法」、或いは担体の吸水量に見合う液量の担持液を準備し、その全量を担体に含ませる「含浸法」等によって調製することができる。

使用する触媒成分の化合物としては水溶性であればどのような化合物でも使用

可能で、例えば、塩化物としての塩化パラジウム、塩化白金酸、或いは硝酸塩としての硝酸パラジウム、硝酸白金、若しくはパラジウム及び白金の有機化合物類が使用される。

【0007】

例えば、触媒を浸漬法によって調製する場合は、所定量のパラジウム及び白金化合物を溶解した水溶液を準備し、この溶液に所定量のアルミナ担体を浸漬し、次いで取り出して液切りを行い、乾燥後焼成することによって触媒は調製される。

アルミナ担体の物性は、表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがよく、乾燥温度は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、焼成は $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で行われる。

触媒の形状は、円筒状の錠剤、ペレット状の押出し品、或いは球状品のいずれでも用いられるが、触媒の幾何学的表面積を大きくした CDS 型 (Computer Designed Shape) 成形品のものが触媒活性、圧力損失の点で好ましい。

【0008】

アルミナ担体の表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下では触媒活性が充分ではなく、乾燥温度に関しては、 100°C 以下では乾燥に長時間を要するので経済的ではなく、又、 200°C 以上では担持された触媒成分化合物の分解が開始し、発生するガスによって装置が腐蝕される恐れがあるので好ましくない。

焼成温度は、 300°C 以下では担持された触媒成分化合物の分解が不十分であり、 800°C 以上では触媒成分の焼結が助長され、高活性触媒が得られないので好ましくない。

【0009】

本発明の触媒は、成分がパラジウム、白金のバイメタル型アルミナ担持触媒で、浸漬法、スプレー法、含浸法等によって調製され、硫黄分を含む石油樹脂の水素化に有効であり、その成分、含有量が本発明の中で記載した範囲に入るブードケミー触媒株式会社製の市販触媒、T-2657 触媒等も本反応に適用することができる。

【0010】

本発明の水素化石油樹脂とは、シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物を、溶媒中で重合し、更に二重結合及び芳香族核を部分的、または完全に水素化した水素化石油樹脂である。

この水素化石油樹脂は、スチレンーブタジエンブロック共重合体やエチレンー酢酸ビニル共重合体等に粘着付与剤として配合されてホットメルト型接着剤として用いられている。

シクロペンタジエン系化合物としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン及びエチルシクロペンタジエンの他、これらの二量体や共二量体等が挙げられる。

また、ビニル芳香族系化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン及びビニルトルエン等が挙げられる。

重合溶媒としては、芳香族系溶媒、ナフテン系溶媒及び脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

重合方法は、連続式及び回分式のどちらも採用することができる。

一般的な重合条件は、重合温度が180～280℃、重合時間が0.55～10時間である。

反応圧力は、重合温度、重合槽内の原料組成及び反応混合物組成等により変動するが、通常1～3MPaである。

原料の使用割合は、通常シクロペンタジエン系化合物／ビニル芳香族系化合物＝10／90～90／10（質量比）の範囲である。

【0011】

重合反応終了後、得られた重合体混合物から溶媒と低分子量重合体を分離、回収する。

低分子量重合体と溶媒を分離した残余の重合体の水素化方法としては、連続式及び回分式のどちらも採用することができる。

水素化反応には、溶媒としてシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン及びジメチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素を用い、または溶媒を用いずに行なうことができる。

溶媒としては、エチルシクロヘキサンが好ましい。

水素化反応温度は、通常 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 280^{\circ}\text{C}$ である。

温度が低すぎると水素化反応が十分に進行せず、一方、温度が高すぎると石油樹脂の分解が起こるので、いずれも好ましくない。

また、水素化反応時間は、液空間速度 (LHSV) が $0.1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ となるように選択される。

水素化反応圧力は、通常 $1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、好ましくは $2 \sim 8 \text{ MPa}$ である。

【0012】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

触媒調製 I

CDS型アルミナを担体としたバイメタル触媒A～Cを調製した。その方法を記載すると次ぎの通りである。

(触媒Aの調製)

表面積 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 、吸水量 0.6 cc/g のCDS型アルミナ担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、パラジウム及び白金を夫々 1.0% 、 0.34% 含有する塩化パラジウムと塩化白金酸の混合水溶液を 200 cc 調製した。

この混合水溶液に予め用意したCDS型アルミナ担体 100 g を浸漬し、次いで液切り後、 110°C で1夜乾燥した。

乾燥物を電気炉中で 400°C 、4時間焼成し、触媒Aを得た。

この触媒のパラジウム及び白金含有量は表-1に示した通りであった。

(触媒Bの調製)

触媒Aの調製において、成分担持液のパラジウム及び白金濃度を夫々 2.0% 、 0.68% とした以外は、触媒Aと同一の方法で触媒Bを調製した。そのパラジウム及び白金含有量は表-1に示した通りであった。

(触媒Cの調製)

表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$, 吸水量 0.6 cc/g の CDS 型アルミナ担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、パラジウム及び白金を夫々 2.0% 、 1.0% 含有する塩化パラジウムと塩化白金酸の混合水溶液を 30 cc 調製した。

担体をスプレーミキサーに移し、流動状態に保持しつつ、先に調製した混合溶液 30 cc を担体上にスプレーした。

次いで、 110°C で1夜乾燥後、電気炉中で 600°C 、4時間焼成し、触媒Cを調製した。そのパラジウム及び白金含有量は表-1に示した通りであった。

触媒調製2

Y型ゼオライトを担体としたバイメタル触媒Dを調製した。その方法を記載すると下記の通りである。

(触媒Dの調製)

CDS型のY型ゼオライト担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。これとは別に、担体への触媒成分担持液として、パラジウム及び白金を夫々 3.0% 、 1.0% 含有する塩化パラジウムと塩化白金酸の混合水溶液を 30 cc 調製した。担体をスプレーミキサーに移し、流動状態に保持しつつ、先に調製した混合水溶液 30 cc を担体上にスプレーした。

次いで、 110°C で1夜乾燥後、電気炉中で 600°C 、4時間焼成し、触媒Dを得た。この触媒のパラジウム及び白金含有量は表-1に示した通りであった。

触媒調製3

CDS型アルミナを担体とした単一成分の触媒E～Fを調製した。その方法を記載すると下記の通りである。

(触媒Eの調製)

表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$, 吸水量 0.6 cc/g の CDS 型アルミナ担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、パラジウムを 1.2% 含有する塩化パラジウム混合水溶液を 200 cc 調製した。

この水溶液に、予め用意した担体 100 g を浸漬、次いで 110℃ で 1 夜乾燥後、電気炉中で 400℃、4 時間焼成を行い、触媒 E を得た。この触媒のパラジウム含有量は表-1 に示した通りであった。

(触媒 F の調製)

表面積 180 m²/g, 吸水量 0.6 cc/g の CDS 型アルミナ担体 (直径 1.6 mm) 100 g を準備した。

これとは別に、担体への触媒成分担持液として、白金 2.0% 含有する塩化白金酸混合水溶液を 30 cc 調製した。

担体をスプレーミキサーに移し、流動状態に保持しつつ、先に調製した水溶液 30 cc を担体上にスプレーした。

次いで、110℃ で 1 夜乾燥後、電気炉中で 400℃、4 時間焼成し、触媒 F を得た。この触媒の白金含有量は表-1 に示した通りであった。

【0013】

【表1】

表-1

触媒名	パラジウム (%)	白金 (%)
A	0.6	0.2
B	1.2	0.4
C	0.6	0.3
D	0.9	0.3
E	0.7	—
F	—	0.6

【0014】

実施例1

(1) 水素化反応原料の製造 (シクロペンタジエン系化合物とビニル芳香族系化合物との重合)

オートクレープに、ジシクロペンタジエン 100 質量部、スチレン 100 質量

部及びキシレン 180 質量部を仕込み、260℃で6時間かけて重合反応を行なった。

反応後、脱圧及び減圧操作により、溶媒のキシレン及び低分子量重合体を除去した。残留した樹脂 100 質量部に対して、300 質量部のエチルシクロヘキサンを加えて溶解後、更にチオフェンを樹脂に対し硫黄分として 50 質量 ppm となるように添加して水素化反应用原料とした、

(2) 水素化石油樹脂の製造

上記(1)で調製した水素化反应用原料の連続水素化を行なった。

触媒 A を外径 1 インチ、長さ 50 cm のステンレス製反応管に充填し、水素化反应用原料を液空間速度 (LHSV) 4 hr^{-1} で、水素ガスを水素化反应用原料液の流量に対して 86 倍 (体積比) の流量で流し、250℃, 4 MPa で水素化反応を行ない、アロマ (芳香環) の水素化反応率の経時変化を調べた。

アロマ水素化反応率 (%) = $\left[\frac{\text{原料樹脂中のアロマ含有量} - \text{水素化樹脂中のアロマ含有量}}{\text{原料樹脂中のアロマ含有量}} \right] \times 100$

(3) 反応成績の評価

触媒 1 g 当たり樹脂 50 g 分を通油し、活性が安定した状態でのアロマ水素化反応率は 39% であった。このまま運転を継続し、触媒 1 g 当たり樹脂 1000 g 分を通油した後も、活性の低下は全く見られなかった。

【0015】

実施例 2

触媒 B を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で水素化反応を行なった。触媒 1 g 当たり樹脂 50 g 分を通油した後のアロマ水素化反応率は 34% であった。また、触媒 1 g 当り樹脂 100 g 分通油後のアロマ水素化反応率は 33% であった。

【0016】

比較例 1

触媒 C を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で水素化反応を行なった。触媒 1 g 当たり樹脂 50 g 分を通油した後のアロマ水素化反応率は 27% であったが、触媒 1 g 当たり樹脂 100 g 分通油後のアロマ水素化反応率は 20% に低下し

た。

【0017】

比較例 2

触媒 D を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で水素化を行なった。触媒 1 g 当たり樹脂 50 g 分を通油した後のアロマ水素化反応率は 12 % であったが、触媒 1 g 当たり樹脂 100 g 分通油後のアロマ水素化反応率は 9 % に低下した。

【0018】

比較例 3

触媒 E を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で水素化反応を行なった。触媒 1 g 当たり樹脂 20 g 分を通油した時点でのアロマ水素化反応率は 0 % に低下した。

【0019】

比較例 4

触媒 F を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で水素化反応を行なった。触媒 1 g 当り樹脂 50 g 分を通油した後のアロマ水素化反応率は 10 % であった。

【0020】

【発明の効果】

本発明の触媒は、一般的に用いられる水素化触媒（パラジウム、白金、ロジウム及びルテニウム等の貴金属単独触媒並びにニッケル系触媒等）と比べて、硫黄存在下でも高い水素化反応活性を有するため、石油樹脂を長期間安定的に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄分を含む石油樹脂の水素化反応活性が高く且つ触媒寿命が長い触媒を得ること。

【解決手段】 パラジウム及び白金担持アルミナ触媒であって、パラジウム／白金の比率が2.5～3.5（質量比）である硫黄分を含む石油樹脂の水素化触媒。

【選択図】 なし

特願 2002-176585

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

1995年 5月 1日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社

2. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社

特願 2002-176585

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[591110241]

1. 変更年月日

2001年 8月23日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都渋谷区代々木2丁目1番1号

氏 名

ズードケミー触媒株式会社